ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 21.

DER GANZEN REIHE 326. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT NEUN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

4. *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen; von M. von Smoluchowski.*

[Bearbeitet nach einer am 9. Juli 1906 der Krakauer Akademie vorgelegten und demnächst in dem Bullet. Int. Crac. erscheinenden Abhandlung.]

§ 1. Die viel umstrittene Frage nach dem Wesen der von dem Botaniker Robert Brown 1827 entdeckten Bewegungserscheinungen, welche an mikroskopisch kleinen, in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen auftreten, ist neuerdings durch zwei theoretische Arbeiten von Einstein[1]) wieder in Anregung gebracht worden. Die Ergebnisse derselben stimmen nun vollkommen mit einigen Resultaten überein, welche ich vor mehreren Jahren in Verfolgung eines ganz verschiedenen Gedankenganges erhalten hatte, und welche ich seither als gewichtiges Argument für die kinetische Natur dieses Phänomens ansehe. Obwohl es mir bisher nicht möglich war, eine experimentelle Prüfung der Konsequenzen dieser Anschauungsweise vorzunehmen, was ich ursprünglich zu tun beabsichtigte, habe ich mich doch entschlossen, jene Überlegungen nunmehr zu veröffentlichen, da ich damit zur Klärung der Ansichten über diesen interessanten Gegenstand beizutragen hoffe, insbesondere da mir meine Methode direkter, einfacher und darum vielleicht auch überzeugender zu sein scheint als jene Einsteins.

Dem Mangel einer direkten experimentellen Verifikation suche ich teilweise wenigstens durch eine zusammenfassende Übersicht der bisher bekannten Versuchsresultate abzuhelfen, welche im Verein mit einer kritischen Analyse der verschiedenen Erklärungsversuche deutliche Hinweise darauf zu geben scheint, daß das Brownsche Phänomen in der Tat mit den theoretisch vorauszusehenden Molekularbewegungen identisch ist. Den Schluß bilden einige Bemerkungen über die Suspensionen

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17.** p. 549. 1905; **19.** p. 371. 1906.

(Pseudolösungen), welche mit diesem Gegenstand im Zusammenhange stehen.

I.

§ 2. Die bisherigen experimentellen Arbeiten[1]) über die Brownschen Bewegungen geben vor allem Anlaß zu Folgerungen negativer Natur, d. i. indem verschiedene Erklärungsarten ausgeschlossen werden, welche von vornherein als möglich erscheinen.

Die nachstehenden Tatsachen kann man wohl als erwiesen betrachten:

Die Allgemeinheit des Brownschen Phänomens. — Eine außerordentliche Menge der verschiedenartigsten Substanzen wurde im pulverisierten Zustande, in Flüssigkeiten suspendiert, untersucht (insbesondere durch Brown, Wiener, Cantoni, Gouy) und bei allen wurden jene Bewegungen konstatiert, wenn die Teilchen genügend klein waren. Ganz dasselbe gilt auch von mikroskopisch kleinen Tröpfchen und Gasbläschen (z. B. in den mit Flüssigkeit erfüllten Hohlräumen gewisser Mineralien). Gouy sagt: „Le point le plus important est la généralité du phénomène; des milliers de particules ont été examinées, et dans aucun cas on n'a vu une particule en suspension qui n'offrît pas le mouvement habituel . . .“

Die Bewegungsgeschwindigkeit ist desto größer, je kleiner der Durchmesser s der Teilchen ist. Für $s > 0{,}004$ mm ist

1) Die hierbei benutzten Quellen sind in der folgenden Literaturzusammenstellung enthalten: R. Brown, Pogg. Ann. **14.** p. 294. 1828; Cantoni, Nuovo Cimento **27.** p. 156. 1867; Rendic. J. Lomb. **1.** p. 56. 1868; **22.** p. 152. 1889; Dancer, Proc. Manch. Soc. **9.** p. 82. 1869; Felix Exner, Ann. d. Phys. **2.** p. 843. 1900; Sigmund Exner, Wiener Sitzungsber. **56.** p. 116. 1867; G. Gouy, Journ. d. Phys. **7.** p. 561. 1888; Compt. rend. **109.** p. 102. 1889; Jevons, Proc. Manch. Soc. **9.** p. 78. 1869; F. Kolaček, Beibl. **13.** p. 877. 1889; K. Maltézos, Compt. rend. **121.** p. 303. 1895; Ann. de chim. et phys. **1.** p. 559. 1894; Meade Bache, Proc. Amer. Phil. Soc. **33.** 1894; Chem. News **71.** p. 47. 1895; G. van der Mensbrugghe, Pogg. Ann. **138.** p. 323. 1869; Muncke, Pogg. Ann. **17.** p. 159. 1829; A. E. Nägeli, Münch. Sitzungsber. 1879. p. 389; G. Quincke, Naturf.-Vers. Düsseldorf 1898. p. 28; Beibl. **23.** p. 934. 1898; E. Raehlmann, Phys. Zeitschr. **4.** p. 884. 1903; Regnauld, Journ. d. pharm. (3) **34.** p. 141. 1857; Fr. Schultze, Pogg. Ann. **129.** p. 366. 1866; W. V. Spring, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **19.** p. 204. 1900; O. Wiener, Pogg. Ann. **118.** p. 79. 1863.

die Bewegung kaum wahrnehmbar, während sie an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit außerordentlich lebhaft ist. Abgesehen von einigen rohen Angaben Wieners scheinen absolute Messungen nur von Felix Exner ausgeführt worden zu sein, welcher für Wasser von der Temp. 23° fand:

$$s = 0{,}00013 \qquad 0{,}00009 \qquad 0{,}00004\ \text{cm}\,,$$

$$v = 0{,}00027 \qquad 0{,}00033 \qquad 0{,}00038\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}\,.$$

Bezüglich des Einflusses der Substanz finden wir dagegen bei verschiedenen Beobachtern widersprechende Angaben. Gouy und ähnlich auch Jevons sagen, daß Teilchen von bestimmter Größe wenig verschiedene Geschwindigkeiten aufweisen, gleichgültig aus welcher Substanz sie bestehen, und ob sie fest, flüssig oder gasförmig sind, während z. B. Cantoni behauptet, daß auch die chemische Natur der Substanz von Einfluß ist (Ag soll sich rascher bewegen als Fe, Pt rascher als Pb und dergl.). Hierbei mag vielleicht der Umstand mitspielen, daß sich verschiedene Substanzen nicht gleich gut pulverisieren lassen. Jedenfalls scheint der Einfluß der Substanz der Teilchen wenig augenfällig zu sein.

Unbestritten existiert jedoch eine deutliche Abhängigkeit von der Art des flüssigen Mediums, und zwar von dessen Zähigkeit: die Bewegungen sind am lebhaftesten in Wasser und Flüssigkeiten von großer Fluidität, geringer in zähen Flüssigkeiten und ganz verschwindend in sirupartigen wie Öl, Glyzerin, Schwefelsäure. Sie werden jedoch deutlich sichtbar, wenn das Glyzerin bis auf 50° erwärmt wird (S. Exner), wobei dessen Zähigkeit sehr abnimmt. Cantoni behauptet, daß Alkohol, Benzin und Äther weniger aktiv sind als Wasser, während nach Muncke gerade Alkohol am wirksamsten sein soll.

§ 3. Im Zusammenhang mit der Allgemeinheit dieser Erscheinung ist deren *zeitliche Unveränderlichkeit.* Fast alle Beobachter betonen diesen Umstand; solange die Teilchen in der Flüssigkeit schweben, dauert die Bewegung unverändert fort, nur bei denen hört sie auf, welche sich am Boden oder an den Wänden des Gefäßes festgesetzt haben. Aus letzterem Grunde kann man leichter längere Zeit die Bewegung solcher Teilchen verfolgen, welche ungefähr gleiche Dichte haben wie die umgebende Flüssigkeit (Mastix, Gummigutt), als schwerer

Substanzen, welche sich rasch absetzen, und auf demselben Grunde beruht (Maltézos, Gouy, Spring) die scheinbare Störung der Bewegung durch Zusatz von Salzlösung (Jevons), welche bekanntlich die Sedimentation der Teilchen bewirkt.

Cantoni beobachtete ein zwischen Deckgläschen in Paraffin eingebettetes Präparat während eines ganzen Jahres, ohne ein Nachlassen der Bewegung konstatieren zu können.[1])

§ 4. Sehr charakteristisch ist die *Unabhängigkeit* dieser Phänomene *von äußeren Umständen.* Die verschiedenartigsten Agentien erwiesen sich als vollständig einflußlos. Man mag die Flüssigkeit mit einem Deckgläschen bedecken, um die Verdampfung zu verhindern (Wiener, Cantoni, Gouy, Exner u. a.), oder sie in einem Bade von gleichmäßiger Temperatur (Gouy) oder an einem erschütterungsfreien Orte (Exner, Gouy) aufstellen, man kann sie wochenlang im Dunkeln aufbewahren (Meade Bache), stundenlang kochen (Maltézos), man kann die Wärmestrahlen aus dem einfallenden Lichte ausschalten, dessen Farbe ändern oder dessen Intensität im Verhältnis von 1000 : 1 vermindern (Gouy) — alles dies ist ohne Einfluß.

Nur insofern bringt intensive Beleuchtung eine Veränderung hervor, als sie mit der Zeit die *Temperatur* der Flüssigkeit erhöht, womit eine *Erhöhung der Beweglichkeit* verbunden ist (Exner), insbesondere bei sehr zähen Flüssigkeiten, bei denen die Zähigkeit mit der Erwärmung stark abnimmt. F. Exner hat in einem Falle (für Wasser) eine Vermehrung von $v = 0{,}00032$ cm/sec bei 20^0 auf 0,00051 bei 71^0 konstatiert.

§ 5. Hinsichtlich der Erklärung der Brownschen Bewegung folgt vor allem aus § 4 die Unhaltbarkeit jener Theorien, welche eine *äußere* Energiequelle annehmen, so insbesondere auch jener Vermutung, welche sich zuerst aufdrängt: daß man es hier mit Konvektionsströmen zu tun habe, welche durch Temperaturungleichheiten verursacht werden. Die Unzulässigkeit dieser letzteren Erklärung folgt auch außerdem aus einfachen Erwägungen anderer Art. So müßten die Bewegungen in Wasser bei der Temperatur 4^0 ganz aufhören, während sie

1) Zusatz von Gelatine hindert die Bewegungen, was auf deren Zähigkeit (Wabenstruktur, Bütschli) beruhen dürfte. Ähnlich (Einfluß von Schaumwänden etc.) dürften sich einige analoge Beobachtungen Quinckes erklären.

in Wirklichkeit bis zum Eispunkt in wenig verminderter Stärke andauern (Meade Bache). Die Verminderung der Dicke der Flüssigkeitsschichte bis auf einen geringen Bruchteil eines Millimeters durch Auflegen eines Deckglases müßte die Beweglichkeit ungemein vermindern, wovon sich keine Spur zeigt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß in diesem Falle ein Temperaturgefälle von der Größenordnung 100000^0 auf 1 cm erforderlich wäre, um Konvektionsströme von der beobachteten Geschwindigkeit zu erzeugen. Gewiß treten in Gefäßen von größeren Dimensionen auch solche Ströme auf, aber die durch dieselben hervorgerufenen, einer größeren Anzahl von Teilchen gemeinsamen Bewegungen sind von den unregelmäßigen, zitternden Brownschen Bewegungen ganz verschieden.

Es sei noch bemerkt, daß die maximale, in der Umgebung eines kugelförmigen, vollkommen schwarzen, der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzten Teilchens auftretenden Temperaturdifferenzen einen Bruchteil des Koeffizienten $c\,a/k = {}^1/_{300}{}^0$ (unter der Annahme: Strahlungsintensität $c = {}^1/_{30}$, Radius $a = 10^{-4}$ cm, Wärmeleitungsfähigkeit $k = 10^{-3}$ (Wasser)) betragen. Dies genügt wohl, im Verein mit dem vorher Gesagten, um die Unmöglichkeit der Regnauldschen Erklärung auf Grund des Entstehens von Konvektionsströmen in der Umgebung eines jeden Teilchens infolge Absorption der Strahlung an seiner Oberfläche darzutun.

Die Unabhängigkeit des Brownschen Phänomens von der Beleuchtungsintensität spricht auch gegen Koláčeks und Quinckes Theorien, welche in demselben ein Analogon zu den Radiometerbewegungen, bez. zu den verschiedenen von Quincke untersuchten Erscheinungen periodischer Kapillarbewegungen erblicken. Überhaupt scheint es schwer verständlich, wie eine kontinuierliche Bestrahlung jene von Quincke angenommenen periodischen Ausbreitungen der wärmeren über die kälteren Flüssigkeitsschichten an der Oberfläche jener Teilchen hervorrufen soll, und wie zwischen dem nur in gewissen Fällen auftretenden außergewöhnlichen Phänomen der periodischen Kapillarbewegungen (Öl in Seifenlösung, Alkohol in Salzlösung und dergl.) und den so allgemeinen, von der Teilchensubstanz unabhängigen Brownschen Bewegungen ein innerer Zusammenhang bestehen soll. Es ist ja sehr wahr-

scheinlich, daß eine genügend starke Bestrahlung Bewegungen hervorrufen kann, doch wären diese etwas von den Brownschen Bewegungen ganz Verschiedenes.

§ 6. Es verbleiben also nur die Theorien, welche *innere* Energiequellen annehmen. Von vornherein müssen wir die Hypothesen von der Existenz von gegenseitigen Abstoßungskräften (Meade Bache) und von elektrischen Kräften ähnlicher Art (Jevons, Raehlmann) zurückweisen, da diese nur eine gewisse Gruppierung der Teilchen, aber nicht eine fortwährende Bewegung derselben bewirken könnten und insbesondere da deren Wesen ein neues Rätsel darstellen würde.

Auch die Ansicht, daß wir es hier mit Erscheinungen kapillarer Energie zu tun haben, ist unhaltbar. Maltézos nimmt an, daß geringe Verunreinigungen die Grundursache sind, welche das kapillare Gleichgewicht stören, während Mensbrugghe auf das Beispiel des auf Wasser tanzenden Stückes Kampfer hinweist. Aber unerklärlich wäre in diesem Falle der Umstand, daß absichtliche Verunreinigungen ohne Einfluß sind, daß auch vollkommen unlösliche Substanzen (Diamant, Graphit) sich bewegen, und vor allem daß die Bewegungen nicht mit der Zeit aufhören, wenn alles sich ausgeglichen hat. Die mikroskopisch kleinen, in Mineralien eingeschlossenen Gasbläschen müssen doch wohl den kapillaren Gleichgewichtszustand erreicht haben und trotzdem bewegen sie sich.

II.

§ 7. Wir gehen also zu den kinetischen Theorien über, welche die innere Wärmeenergie als das eigentliche Agens ansehen. Wenn man die Brownsche Bewegung unter dem Mikroskop beobachtet, erhält man unmittelbar den Eindruck, daß so die Bewegungen der Flüssigkeitsmoleküle aussehen müssen. Es ist das keine schwingende Bewegung und auch keine fortschreitende, sondern ein Zittern oder wie Gouy sagt: ein Wimmeln (fourmillonnement); die Teilchen beschreiben unregelmäßige Zickzackbewegungen, als ob sie infolge der zufälligen Zusammenstöße mit den Flüssigkeitsmolekülen angetrieben würden, und trotz ihrer fieberhaften Bewegung rücken sie nur langsam von der Stelle.

Dies Phänomen wurde auch tatsächlich von zahlreichen Forschern (Wiener, Cantoni, Renard, Boussinesq, Gouy) von diesem Standpunkt aus erklärt. Dabei sind noch zwei Arten der Interpretation möglich. Wiener und Gouy nehmen an, daß innerhalb eines Bereiches von der Größenordnung 1 μ^3 die inneren Bewegungen der Flüssigkeit gleichgerichtet sind und daß diese durch die Teilchen angezeigt werden, wogegen wieder Maltézos einwendete, daß gar kein Grund vorliege, um im Bereiche von 1 μ^3 einen Parallelismus der Bewegung anzunehmen, und daß diese Hypothese mit der Unabhängigkeit der Bewegungen in größeren Entfernungen nicht vereinbar ist. Auf diese Ausführungen werden wir im weiteren Verlaufe noch zurückkommen, einstweilen aber werden wir die einfachste Art der kinetischen Interpretation dieser Erscheinung näher untersuchen, der zufolge die Brownsche Bewegung das unmittelbare Resultat der den Teilchen seitens der Flüssigkeitsmoleküle erteilten Bewegungsantriebe ist.

Diese Erklärungsweise hat Nägeli durch den Hinweis auf die Kleinheit der durch einen solchen Zusammenstoß erzeugten Geschwindigkeit zu widerlegen geglaubt. So würde ein Wassermolekül einem Teilchen vom Durchmesser 10^{-4} cm (und der Dichte 1) durch einen Zusammenstoß eine Geschwindigkeit von bloß $3 . 10^{-6}$ cm/sec erteilen, welche weit unter der Größenordnung der Brownschen Bewegung liegt. In Wirklichkeit kombinieren sich die aufeinanderfolgenden Bewegungsantriebe, aber Nägeli meint, daß sich dieselben im Mittel aufheben müssen, da sie in allen Richtungen des Raumes wirken, und daß das Endresultat nicht merklich größer sein könne.

§ 8. Dies ist derselbe Denkfehler, wie wenn ein Hazardspieler glaubte, daß er nie eine größere Summe verlieren könne, als der Einsatz für einen einzelnen Wurf beträgt. Verfolgen wir diese Analogie noch weiter. Unter Annahme gleicher Wahrscheinlichkeit für Gewinn und Verlust erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, daß innerhalb von n Würfen m günstige und $n-m$ ungünstige auftreten (also einer Summe $2m-n$), die Zahl:

$$\frac{n!}{2^n\, m!\,(n-m)!}\,.$$

Die mittlere, positive oder negative Abweichung vom Werte Null beträgt:

$$\nu = 2 \sum_{m=\frac{n}{2}}^{n} \binom{n}{m} \frac{2m-n}{2^n} = \frac{n}{2^n} \binom{n}{\frac{n}{2}}, \tag{1}$$

was für große n übergeht in:

$$\nu = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}. \tag{2}$$

Die durch einen geraden Stoß einem Teilchen M von einem Molekül m erteilte Geschwindigkeit $C = mc/M$ wird also wirklich sehr gering sein und die mittlere in die Richtung X fallende Komponente ist noch ein Bruchteil davon; bedenkt man aber, daß die Kugel M in Luft 10^{16}, in Wasser 10^{20} solche Zusammenstöße pro Sekunde erleidet, welche sich in bezug auf die Bewegung in X größtenteils aufheben, aber doch noch gemäß (2) einen positiven oder negativen Überschuß von 10^8 oder 10^{10} aufweisen, so kommt man zum Schlusse, daß jenes Teilchen M in einer Sekunde eine Geschwindigkeit von 10^2 oder 10^4 cm/sec (in der Richtung der $+X$ oder $-X$) erhalten würde.

§ 9. Diese Rechnung zeigt den Fehler in Nägelis Argumentation, aber die Anwendung des numerischen Endresultates ist ebenfalls unrichtig. In unserem Falle nämlich wird: a) der Mittelwert der durch einen Stoß verursachten Geschwindigkeitsänderung nicht konstant sein, sondern von dem Werte von C abhängen, b) die Wahrscheinlichkeit positiver und negativer Änderungen ist nicht gleich, sondern die positiven Zuwächse werden um so unwahrscheinlicher, je größer C ist.

Diese Umstände müssen einer unbegrenzten Vermehrung von C entgegenwirken, und das Endresultat, welches sich auf Grund bekannter Sätze der kinetischen Gastheorie voraussehen läßt, ist: daß die *mittlere kinetische Energie* der Teilchen M und der Moleküle m *sich ausgleichen müssen.* Dies bildet nach den Sätzen von Maxwell und Boltzmann die Bedingung für den stationären Zustand, und dasselbe erhellt auch daraus, daß die Teilchen M als Moleküle einer im Medium aufgelösten, sehr vielatomigen Substanz aufgefaßt werden können, also die einem Gase von gleicher Temperatur entsprechende kinetische

Energie[1]) besitzen müssen. Die mittlere Geschwindigkeit C erhalten wir somit aus der bekannten Gasformel

$$C = c\sqrt{\frac{m}{M}}, \tag{3}$$

welche für ein Teilchen M der erwähnten Art eine Geschwindigkeit $C = 0{,}4$ cm/sec ergibt.

Wie ist nun diese Zahl mit den direkten Messungen in Einklang zu bringen, welche $c = 3 \cdot 10^{-4}$ cm/ ergeben haben? Dieser Widerspruch, welcher auch von F. Exner bemerkt worden ist, scheint auf den ersten Blick einen entscheidenden Einwand gegen die kinetische Theorie zu bilden. Und doch ist die Erklärung sehr einfach.

Jene Geschwindigkeit ist in Anbetracht der erforderlichen Mikroskopvergrößerung so groß, daß sich das Teilchen gar nicht direkt mit dem Auge verfolgen lassen würde. Das, was wir sehen, ist nur die mittlere Lage eines mit jener Geschwindigkeit sich bewegenden, aber 10^{16} bis 10^{20} mal pro Sekunde seine Bewegungsrichtung ändernden Teilchens. Sein Schwerpunkt wird einen ungemein komplizierten, zickzackförmigen Weg beschreiben, dessen geradlinige Teilstrecken von viel kleinerer Größenordnung sind als die Dimensionen des Teilchens selbst, und nur insofern als die geometrische Summe dieser Strecken im Laufe der Zeit eine gewisse merkliche Größe erlangt, bemerken wir eine Verschiebung desselben.

Außerdem muß noch ein zweiter Umstand in Betracht gezogen werden, obwohl er von geringerer Bedeutung ist, daß nämlich die direkt beobachtete Bewegung nur die Projektion einer im Raume vor sich gehenden Bewegung ist, daß also die direkten Messungsresultate mit einem Faktor zu multiplizieren sind, welcher sich mittels leichter Rechnung zu $4/\pi$ ergibt.

III.

§ 10. Um die theoretische Analyse weiter führen zu können, müssen wir dem Bewegungsmechanismus eine zur mathematischen Behandlung geeignete, vereinfachte Form geben. Nun wird sich die Bewegungsrichtung des Teilchens M fortwährend ändern, und in dieser Beziehung gibt es keine

1) Vgl. auch G. Jäger, Ann. d. Phys. **11**. p. 1071. 1904.

Einschränkung, während der Absolutwert der Geschwindigkeit immer um den oben berechneten Mittelwert (3) schwanken und sich von ihm selten weit entfernen wird. Man kann also die *Größe* der Geschwindigkeit C als *konstant,* aber deren *Richtung* als *veränderlich* annehmen.

Nun folgt aus den Gesetzen des Stoßes elastischer Kugeln, daß die durch einen beliebigen Stoß erzeugte, zur Bewegungsrichtung von M senkrechte Geschwindigkeitskomponente im Mittel $\frac{3}{4} m c / M$ beträgt, daß also ein jeder Stoß die Bewegungsrichtung durchschnittlich um den (sehr kleinen) Winkel

$$(4) \qquad \varepsilon = \frac{3}{4} \frac{m c}{M C} = \frac{3}{4} \frac{C}{c} \dots$$

ändert.

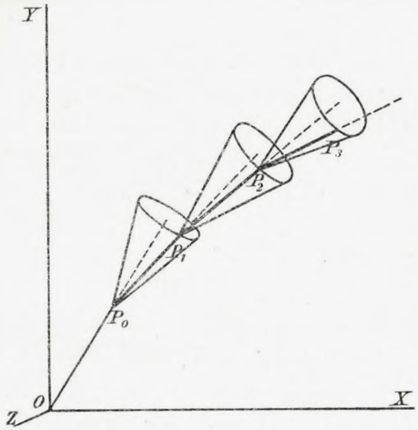
Es besteht hier ein gewisser Gegensatz zwischen der normalen Bewegung eines Gasmoleküls und dem hier betrachteten Falle einer im Vergleich zu den umgebenden Molekülen großen Masse M, denn während dort meist die (allerdings nicht genau richtige) Annahme gemacht wird, daß nach einem Stoße alle Bewegungsrichtungen gleich wahrscheinlich sind, tritt hier eine außergewöhnliche Tendenz zur Erhaltung der ursprünglichen Bewegungsrichtung (persistency of motion)[1]) auf.

Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem das Verhältnis des Radius des Teilchens M zu der mittleren Weglänge der umgebenden Moleküle R/λ klein oder groß ist. Wir wenden uns zuerst zur Untersuchung des Falles eines *kleinen* R/λ, in welchem man die Reaktion der Kugel M auf die Bewegung der umgebenden Moleküle vernachlässigen kann. Dann sind die einzelnen Zusammenstöße voneinander vollkommen unabhängige Ereignisse, also wird die durch einen jeden derselben bewirkte Änderung der Bewegungsrichtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit in irgend einer durch die momentane Bewegungsrichtung gelegten Ebene stattfinden.

§ 11. Mögen die Punkte $P_0, P_1, P_2 \dots$ in der Figur die Orte bezeichnen, in welchen der Mittelpunkt der von O ausgehenden Kugel M sich befand, als sie die sukzessiven Stöße erfuhr,

1) J. H. B. A. Jeans, Phil. Mag. 8. p. 670. 1904; M. v. Smoluchowski, Bull. Int. Acad. Cracovie p. 212. 1906.

jedesmal ihre Bewegungsrichtung um den Winkel ε ändernd. Wir nehmen die Längen $OP_0 = P_0P_1 = P_1P_2 = \ldots$ als gleich an und nennen sie „die wirkliche *mittlere Weglänge* l des Teilchens M“. Die Aufgabe, welche wir uns stellen, besteht darin, *das mittlere Quadrat der Entfernung* OP_n, welche wir mit Λ bezeichnen werden, als Funktion der Länge l, des Winkels ε und der Anzahl n der Teilstrecken zu finden. Behufs Definition der in Betracht kommenden Richtungen beschreiben wir eine Einheitskugel und ziehen aus deren Mittelpunkt Gerade,



parallel zu OP_0, $P_0P_1 \ldots$, welche die Kugel in den Punkten Q_0, $Q_1 \ldots$ durchstoßen. Die Winkel XOQ_0, $XOQ_1 \ldots$ etc. bezeichnen wir mit α_0, α_1, $\alpha_2 \ldots$, die zwischen den Ebenen XOQ_0 und Q_0OQ_1, XOQ_1 und $Q_1OQ_2 \ldots$ eingeschlossenen Winkel mit φ_1, $\varphi_2 \ldots$. Dann bestehen die Relationen:

$$\cos\alpha_n = \cos\alpha_{n-1}\cos\varepsilon + \sin\alpha_{n-1}\sin\varepsilon\cos\varphi_n$$

und analog, in bezug auf die Achsen Y, Z:

$$\cos\beta_n = \cos\beta_{n-1}\cos\varepsilon + \sin\beta_{n-1}\sin\varepsilon\cos\psi_n\,,$$

$$\cos\gamma_n = \cos\gamma_{n-1}\cos\varepsilon + \sin\gamma_{n-1}\sin\varepsilon\cos\chi_n\,.$$

Wenn wir die Gerade OQ_n auf der Mantelfläche des mit dem Winkel ε um die Gerade OQ_{n-1} als Achse beschriebenen Kegels verschieben, um ihr alle gleich wahrscheinlichen Lagen zu erteilen, so zeigt sich, daß $d\varphi_n = d\psi_n = d\chi_n$, da sich die Winkel φ_n, ψ_n, χ_n nur um Konstanten unterscheiden.

In dieser Weise erhalten wir die Mittelwerte für $\cos\alpha_n$, $\cos\beta_n$, $\cos\gamma_n$, gemäß der Gleichung:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos\alpha_n\,d\varphi = \cos\alpha_{n-1}\cos\varepsilon\,. \tag{5}$$

Kehren wir nun zu unserer Aufgabe zurück. Die Definition von $\varLambda$ ergibt:

$$(6)\quad \begin{cases} \overline{\varLambda_n^2} = \dfrac{l^2}{(2\pi)^n}\displaystyle\int\{[\cos\alpha_0 + \cos\alpha_1 + \ldots \cos\alpha_n]^2 \\ \qquad + [\cos\beta_0 + \cos\beta_1 + \ldots \cos\beta_n]^2 \\ \qquad + [\cos\gamma_0 + \cos\gamma_1 + \ldots \cos\gamma_n]^2\}\, d\varphi_1\, d\varphi_2 \ldots d\varphi_n . \end{cases}$$

Das Integral, welches eine n-malige, sukzessive Integration nach den $d\varphi_n$, $d\varphi_{n-1} \ldots d\varphi_2$, $d\varphi_1$ innerhalb der Grenzen O und 2π bedeutet, möge mit J_n bezeichnet werden. Dann erhalten wir durch Abtrennung von $\cos\alpha_n$, $\cos\beta_n$, $\cos\gamma_n$ von den Klammerausdrücken und durch Anwendung von (5):

$$J_n = J_{n-1} + 1 + 2\cos\varepsilon\int\{[\cos\alpha_0 + \ldots \cos\alpha_{n-1}]\cos\alpha_{n-1}$$
$$+ [\cos\beta_0 + \ldots \cos\beta_{n-1}]\cos\beta_{n-1} + \ldots\}\, d\varphi_1 \ldots d\varphi_{n-1} .$$

Das Integral der rechten Seite, welches wir mit C_{n-1} bezeichnen werden, kann durch sukzessive Integration entwickelt werden:

$$C_{n-1} = 1 + \cos\varepsilon\, C_{n-2} ,$$

woraus folgt:

$$(7)\qquad J_n = J_{n-1} + 1 + 2\cos\varepsilon\,\frac{1 - \cos^n\varepsilon}{1 - \cos\varepsilon}$$

und schließlich:

$$(8)\qquad J_n = n\,\frac{1 + \cos\varepsilon}{1 - \cos\varepsilon} + \frac{1 - 2\cos\varepsilon - \cos^2\varepsilon + 2\cos^{n+2}\varepsilon}{(1 - \cos\varepsilon)^2} .$$

Setzen wir $\cos\varepsilon = 1 - \delta$, so nimmt dies die Form an:

$$(9)\qquad J_n = \frac{2n}{\delta} + 1 - n - 2\,\frac{(1-\delta)^2 - (1-\delta)^{n+2}}{\delta^2} .$$

§ 12. Nun sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Wenn n zwar eine große Zahl ist, aber so, daß $n\delta$ noch immer klein bleibt, so erhält man angenähert:

$$(10)\qquad J_n = n^2 \quad \text{also} \quad \overline{\varLambda} = n\,l .$$

Somit ist in diesem Falle $\varLambda$ gleich der Länge des Zickzackweges $O P_1 P_2 \ldots P_n$; die Krümmung des Weges kommt soweit gar nicht in Betracht; er kann als geradlinig angesehen werden.

2. Wenn die Anzahl n der Teilstrecken wächst, so kommt noch ein Korrektionsglied dazu:

$$(11)\qquad \overline{\varLambda} = n\,l\left(1 - \frac{n\delta}{6}\right),$$

das eine Verkürzung des Weges infolge seiner Krümmung bedeutet.

3. Wenn $n\delta$ sich der Einheit nähert, so ist dies nicht mehr anwendbar, und man muß auf die komplizierte Formel (9) zurückgreifen.

4. Falls aber $n\delta$ so groß ist, daß $n\delta$ eine höhere Größenordnung als die Einheit besitzt — eine Bedingung, die in allen uns interessierenden Fällen erfüllt ist — so vereinfacht sich das Resultat in anderer Weise, infolge von:

$$\lim \cos^n \varepsilon = \lim (1-\delta)^n = \lim \varepsilon^{-n\delta} = 0,$$

nämlich[1]):

$$\bar{\Lambda} = l\sqrt{\frac{2n}{\delta}}. \tag{12}$$

Dann wird also die Entfernung nicht im Verhältnis der Anzahl der Teilstrecken wachsen, sondern im Verhältnis von deren Quadratwurzel. In einer anderen Arbeit[2]) habe ich gezeigt, daß ein ähnliches Resultat für den von einem Gasmolekül nach einer größeren Anzahl von zufälligen Zusammenstößen mit umgebenden Molekülen gleicher Art zurückgelegten Weg besteht, und daß es als Grundlage für eine direkte Entwickelung der Diffusionstheorie benutzt werden kann. In der Tat besteht ein innerer Zusammenhang zwischen der Formel (12) und der dort p. 210 abgeleiteten Formel $\Lambda = \lambda\sqrt{2\nu}$ (wo λ die mittlere freie Weglänge, ν die Anzahl der Teilstrecken bedeutet). Denn wenn wir die Bedingung $\nu\delta = 1$ als Maß einer solchen Weglänge ansehen, welche nicht mehr als geradlinig betrachtet werden kann und deren Krümmung auffällig wird, daß heißt, wenn wir uns vorstellen, daß durchschnittlich für je $\nu = 1/\delta$ Zusammenstöße eine vollständige Richtungsänderung eintritt, so erhalten wir tatsächlich das hier abgeleitete Resultat (12), wenn wir jene Formel auf einen aus $n\delta$ geradlinigen Teilstrecken von der Länge l/δ zusammengesetzten Weg anwenden.

---

1) Genau genommen, ist die hier berechnete Größe nicht der mittlere Weg, sondern die Quadratwurzel aus dem mittleren Wegquadrate. Sie sollte daher eigentlich noch mit dem Zahlenfaktor $\sqrt{2\pi/8} = 1{,}085$ [vgl. l. c. Formel (31) und (32)] multipliziert werden, den wir aber hier offenbar vernachlässigen können.

2) M. v. Smoluchowski, Bullet. Intern. Acad. Cracovie p. 202. 1906.

Die Entfernung l/δ können wir die *scheinbare freie Weglänge* nennen.

In diese Formel (12) substituieren wir nun:

$$\delta = \frac{\varepsilon^2}{2} = \frac{9}{32}\left(\frac{m\,c}{M\,C}\right)^2 = \frac{9}{32}\,\frac{m}{M}\,, \tag{13}$$

woraus folgt:

$$\varLambda = \frac{8\,l}{3}\sqrt{\frac{M\,n}{m}}\,. \tag{14}$$

Bei Anwendung auf den binnen einer Sekunde zurückgelegten Weg erhält man durch Einsetzen von:

$$l = \frac{C}{n} = \frac{c}{n}\sqrt{\frac{m}{M}}$$

schließlich die Endformel:

$$\varLambda = \frac{8}{3}\,\frac{c}{\sqrt{n}}\,. \tag{15}$$

Es sei schon an dieser Stelle die unerwartete Folgerung hervorgehoben, daß der von einem Teilchen M zurückgelegte Weg $\varLambda$ gar nicht von dessen Masse, sondern nur von der Art des Mediums und von der Häufigkeit der Stöße abhängt. Eine größere Masse M hat eine geringere Geschwindigkeit C, aber dafür eine größere Tendenz zur Erhaltung der Bewegungsrichtung, und diese zwei Faktoren heben sich gegenseitig auf.

§ 13. Gegen diese Berechnungsweise könnte man einwenden, daß die hier als konstant vorausgesetzte Geschwindigkeit C in Wirklichkeit veränderlich ist, und manchmal auch unter den Wert $m\,c/M$ sinken muß, was jedesmal im Gegensatz zu den früheren Voraussetzungen mit einer vollständigen Richtungsänderung verbunden sein müßte. Aber offenbar könnte dies die Größenordnung des Resultates nur dann beeinflussen, falls dieses Ereignis öfters innerhalb der $1/\delta$ Stöße eintreten würde, welche einer geradlinigen Bewegung entsprechen. Man beweist aber leicht, mittels Überlegungen, welche denen des § 8 analog sind, oder besser mittels Benutzung des Maxwellschen Geschwindigkeits-Verteilungs-Gesetzes, daß die Wahrscheinlichkeit jenes Ereignisses so gering ist, daß dessen Berücksichtigung keine wesentliche Änderung unseres Resultates hervorrufen könnte.

IV.

§ 14. Gehen wir nun zur Erwägung des zweiten im § 10 erwähnten Falles über. Wenn die Dimensionen des Teilchens M nicht viel kleiner sind als die mittlere Weglänge der umgebenden Moleküle, so können die Zusammenstöße derselben mit der Kugel M nicht mehr als ganz zufällig angesehen werden, da die der Kugel M benachbarten Schichten teilweise an der Bewegung derselben teilnehmen werden. Ihre Bewegung wird plötzlichen Richtungsänderungen der Bewegung von M entgegenwirken, wird also die Länge von Λ vergrößern.

Leider ist die exakte Berechnungsmethode des § 11 in diesem Falle nicht anwendbar, aber wir können in anderer, weniger exakter, aber sehr einfacher Weise zu Folgerungen über die Größe von Λ gelangen.

Ein mit der Anfangsgeschwindigkeit C in ein zähes Medium geworfenes Teilchen M wird eine solche Verzögerung erfahren, daß die Geschwindigkeitskomponente in der ursprünglichen Richtung gemäß der Formel

$$V = C e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{16}$$

abnehmen wird, wo τ das Verhältnis der Masse M zu dem Widerstandskoeffizienten S bedeutet:

$$\tau = \frac{M}{S}. \tag{17}$$

Zufolge dem in § 9 Gesagten behält das Teilchen jedoch seine kinetische Energie, falls die Größe von C der Formel (3) entspricht; das Teilchen erhält dann gleichzeitig zur ursprünglichen Richtung senkrechte Komponenten derart, daß seine resultierende Geschwindigkeit unverändert bleibt.[1]) Als Maß des Zeitraumes, während dessen die Bewegung geradlinig vor sich geht, kann man somit die Relaxationszeit τ ansehen, und die Länge $\tau C = MC/S$ wird das Maß für die Länge des geradlinigen Weges sein.

Man kann also die Bewegung von M der Bewegung eines Gasmoleküls gleichsetzen, welches eine (scheinbare) mittlere

1) Dies scheint der üblichen Auffassung eines widerstehenden Mittels zu widersprechen; bei Körpern, welche zu derartigen makroskopischen Versuchen dienen, sind jedoch die Restgeschwindigkeiten C so klein, daß sich jene übrig bleibenden Bewegungen nicht konstatieren lassen.

freie Weglänge $\lambda = C\tau$ besitzend, sich infolge seiner unregelmäßigen Bewegungen aus seiner Anfangslage entfernt. Für den von einem solchen Molekül innerhalb einer Sekunde zurückgelegten Weg gilt aber die im § 12 zitierte Formel $\Lambda = \lambda\sqrt{2\nu}$, aus welcher folgt:

$$(18) \qquad \Lambda = C\sqrt{2\tau} = C\sqrt{\frac{2M}{S}} = c\sqrt{\frac{2m}{S}}\,.$$

Die Berechnung ist offenbar nur angenähert, denn wir haben hier $C\tau$ anstatt von $C\tau(1 - e^{-1})$ gesetzt, dafür aber die am Ende der Zeit τ erlangte seitliche Verschiebung und ebenso auch die dabei noch bestehende Geschwindigkeitspersistenz (vgl. § 10 Anm.) nicht berücksichtigt, aber die Größenordnung des Resultates wird dadurch nicht beeinflußt.

§ 15. Zur Probe wenden wir diese Formel auf den früher berechneten Fall an. Dann kann für den Widerstand S wegen der Kleinheit des Teilchens nicht die Stokessche Formel benutzt werden, sondern man muß denselben direkt ermitteln. Seine Größe ergibt sich aus der Anzahl der Zusammenstöße[1]):

$$(19) \qquad n = N R^2 \pi c$$

und aus der durchschnittlich durch jeden derselben bewirkten Änderung der Geschwindigkeit C, welche nach bekannten Methoden sich zu $2mC/3M$ berechnet. Hieraus folgt:

$$(20) \qquad S = \frac{2\pi}{3} R^2 \varrho c = \frac{2}{3} m n$$

und

$$(21) \qquad \Lambda = c\sqrt{\frac{3}{n}}\,.$$

Das so erhaltene Resultat stimmt tatsächlich mit (15) überein, nur der numerische Faktor ist kleiner, was nach dem früher Gesagten erklärlich ist. Man kann jedoch eine vollständige Übereinstimmung mit der exakten Berechnung erzielen, wenn man hier als Dauer der geradlinigen Bewegung und Weglänge

$$(22) \qquad \tau = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{M}{S} \quad \text{und} \quad \lambda = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{MC}{S}$$

annimmt.

---

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie 1. p. 65.

§ 16. Mit Hilfe des so verbesserten Resultates:

(23) $$A = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} c \sqrt{\frac{m}{S}}$$

nehmen wir die im vorhergehenden Abschnitt gestellte Aufgabe wieder in Angriff. Da wir nun die Dimensionen von M als groß im Vergleich zur mittleren Weglänge voraussetzen, so können wir die gewöhnliche Stokessche Widerstandsformel anwenden:

(24) $$S = 6\pi\mu R,$$

woraus für die in einer Sekunde zurückgelegte Entfernung folgt:

(25) $$A = \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \frac{c\sqrt{m}}{\sqrt{\mu R}}.$$

Dieses Resultat ist mit dem auf vollständig verschiedenem Wege von Einstein abgeleiteten[1]) fast identisch; der Unterschied besteht wieder nur in dem Zahlenfaktor, welcher bei Einstein im Verhältnis $\sqrt{27/64}$ kleiner ist. Einstein berücksichtigt nicht die Möglichkeit des vorher untersuchten Falles (d. h. von Teilchen, welche klein sind im Verhältnis zu λ), aber seine Formel (II) (l. c. p. 378):

$$A = c\sqrt{\frac{2m}{S}},$$

welche unserer Gleichung (17) entspricht, kann auch diesem Falle angepaßt werden, wenn man für S den in § 15 berechneten Ausdruck (19) einführt, was offenbar ein zu (15) analoges Resultat ergibt.

Ohne in eine Diskussion der von Einstein befolgten, sehr sinnreichen Methoden einzugehen, möchte ich doch bemerken, daß sie auf Überlegungen indirekter Art[2]) beruhen, welche nicht immer ganz überzeugend erscheinen. Jedenfalls ist die

---

1) A. Einstein, l. c. p. 559 u. p. 379. Die Größe λ_x Einsteins entspricht unserem $A/\sqrt{3}$; ebenso $RT/N = mc^2/3$; k und P sind die hier mit μ, R bezeichneten Größen.

2) Zum Beispiel Übertragung der Gesetze des osmotischen Druckes auf jene Teilchen und Berechnung ihrer Diffusionsgeschwindigkeit oder die Anwendung des Boltzmannschen Satzes (über die statistische Verteilung der Zustände von Systemen, welche Potentialkräften unterworfen sind) auf den von einem Teilchen M erfahrenen Reibungswiderstand.

Übereinstimmung mit den hier auseinandergesetzten Methoden, welche einen direkten Einblick in den Mechanismus dieser Vorgänge gewähren, ein für beide Untersuchungen sehr erfreuliches Resultat. Der Unterschied in dem numerischen Faktor erklärt sich aus der Einführung verschiedener vereinfachender Voraussetzungen (z. B. konstantes C) und spielt in den Anwendungen natürlich gar keine Rolle.

V.

§ 17. Gehen wir nun zu den Anwendungen der Gleichungen (15) und (24) über. Als einfachste Voraussetzung nehmen wir an, daß das Medium gasförmig ist. In diesem Falle geht die für ein großes λ/R gültige Formel (15) infolge (18) über in:

(26) $$\Delta = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{c}{N}},$$

während für den Fall eines kleinen λ/R die Formel (24) anzuwenden ist, welche mit Rücksicht auf die Relation $\mu = \lambda c N m / 3$ auch in der Form geschrieben werden kann:

(27) $$\Delta = \frac{8}{3\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{c}{\lambda R N}} = \left(\frac{\sqrt{2}}{3}\right)^{3/2} \sigma \sqrt{\frac{2c}{R}},$$

wo σ den Durchmesser eines Moleküls m bedeutet.

Wenn man für Luft von normaler Dichte und Temperatur die Werte einsetzt:

$$N = 4 \,.\, 10^{19}, \quad c = 48000, \quad R = \tfrac{1}{2} 10^{-4},$$

so erhält man:

$$\Delta = 1{,}4 \,.\, 10^{-3} \text{ cm.}$$

In einem gasförmigen Medium muß also wirklich eine *Molekularbewegung* in der Art des Brownschen Phänomens auftreten, und zwar mit merklich größerer Geschwindigkeit als die in Flüssigkeiten beobachtete Bewegung. Trotzdem dürfte es hier schwieriger sein, diese Erscheinung von den durch zufällige Strömungen und durch die Schwerkraft bewirkten Bewegungen zu trennen. In dem eben angeführten Falle würde die Geschwindigkeit des Niedersinkens gemäß der Stokesschen Formel

(28) $$u = \frac{2}{9} \frac{R^2 g (\varrho' - \varrho)}{\mu}$$

für $\varrho' = 1$ den Wert $u = 0{,}003$ cm/sec haben, das ist dreimal so viel als jene Zahl. Da jedoch das Verhältnis dieser Größen von der $2^1/_2$ Potenz des Radius abhängt, wird schon für wenig kleinere Teilchen die Bewegung des Niedersinkens durch die Brownsche Bewegung verdeckt werden.

Es drängt sich die Frage auf, ob diese Erscheinungen in Gasen noch nicht beobachtet worden sind. Tatsächlich finden sich in der Literatur Bemerkungen, welche in dieser Weise interpretiert werden können. Bodaszewski[1]) beschreibt die tanzenden Bewegungen, welche Teilchen von Rauch, Salmiak, Säuredämpfen etc. unter dem Mikroskope aufweisen, indem er sie mit den Brownschen Bewegungen vergleicht und als Molekularbewegungen auffaßt; und ähnliche Beobachtungen sind auch von Lehmann[2]) angestellt worden. Wahrscheinlich handelt es sich wirklich um das hier untersuchte Phänomen, aber um dies vollständig zu erweisen, sind offenbar noch genauere Experimentaluntersuchungen nötig.

Es müßten dann auch die Folgerungen, welche sich aus unserer Gleichung betreffs der Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Gasdichte ergeben, verifiziert werden. Die Gleichung (24), welche innerhalb geringer Verdünnungsgrenzen gültig bleibt, verlangt die Unabhängigkeit dieser Bewegung von der Gasdichte. Bei größeren Verdünnungen kommt jedoch Gleichung (26) zur Anwendung, welche eine zur Wurzel aus der Verdünnung proportionale Vergrößerung der Bewegung ergibt, so daß die Geschwindigkeit bei einem Drucke von 1 mm schon 0,02 cm/sec beträgt. Gleichzeitig wächst aber in noch höherem Grade die Geschwindigkeit des Niedersinkens, welche bei höheren Drucken konstant ist. Denn für ein kleines R/λ wird die Stokessche Formel (28) ungültig, und an deren Stelle muß die aus (19) folgende Formel:

$$u = \frac{2 R \varrho' g}{\varrho c} \tag{29}$$

verwendet werden, welche für 1 mm Druck eine Geschwindig-

1) Bodaszewski, Kosmos 7. p. 177. 1882; Beibl. 8. p. 488. 1883; Dinglers Journ. 239. p. 325. 1882.

2) O. Lehmann, Molekularphysik 2. p. 5.

keit von 1,2 cm/sec ergibt.[1]) Bei Verwendung von kleineren Teilchen jedoch (z. B. $R = 10^{-5}$ cm) sollte sich jenes Stadium, welchem die Gleichungen (15) und (26) entsprechen, unschwer studieren lassen.

§ 18. In Flüssigkeiten ist die mittlere Weglänge λ der Moleküle so klein, daß die unmittelbare Beobachtung von Teilchen, deren Dimensionen noch kleiner wären, nicht möglich ist; dort kommt also nur die Gleichung (24) in Betracht. Natürlich kann man daselbst nur eine angenäherte Anwendbarkeit derselben erwarten, da unsere Rechnung nebst anderen Vereinfachungen einige Annahmen voraussetzt, deren Berechtigung für Flüssigkeiten weniger evident ist als für Gase, namentlich α) daß die Kapillarkräfte keine Rolle spielen, β) daß die Teilchen M als absolut starre Kugeln aufgefaßt werden können. Das Ergebnis ist jedoch besser, als im Hinblick auf diese Umstände und auf die Ungenauigkeit der experimentellen Angaben zu erwarten ist. Setzt man die auf Wasser von 20° und auf eine Kugel vom Durchmesser 10^{-4} cm bezüglichen Werte ein, so erhält man $\Delta = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ cm/sec; aber mit dieser Zahl lassen sich die Messungsergebnisse nicht unmittelbar vergleichen, denn die letzteren müssen in erheblichem Grade von der Geschicklichkeit abhängen, mit welcher der Beobachter die Ausbiegungen des von M zurückgelegten Weges zu verfolgen vermag. Stellen wir uns z. B. vor, daß auf photographischem Wege zwei kinematoskopische Aufnahmen hergestellt wurden, die eine mit Intervallen von je 1 Sek., die andere von $^1/_{10}$ Sek. Dann folgt aus (14), daß die mittlere Summe der an der zweiten gemessenen Distanzen im Verhältnis von $\sqrt{10}$ größer sein wird, als die Sekundenwege, welche je zehn Zickzacke abschneiden. Vielleicht ist dies auch der Grund, warum F. Exner bei Benutzung einer vollkommeneren Meßmethode größere Zahlen als Wiener erhalten hat. Ich vermute, daß das soeben angeführte Beispiel die Genauigkeitsgrenze der Exnerschen Methode charakterisiert und daß man seine Zahlen (mit Rücksicht auf § 9) durch $\pi\sqrt{10}/4$ dividieren müsse, um den mittleren Sekundenweg zu erhalten. Der daraus

1) Dies erklärt die Raschheit, mit welcher in verdünnten Gasen Staubteilchen zu Boden sinken.

resultierende Wert fällt nahe mit dem hier theoretisch berechneten zusammen, so daß mithin der als Haupteinwand gegen die kinetische Theorie angeführte Widerspruch zwischen der Größenordnung des theoretischen und experimentellen Effektes einem entschieden für jene Theorie sprechenden Argument Platz macht.

Mit bekannten Tatsachen (vgl. §§ 2—4) stimmen auch die nachstehenden aus (24) sich ergebenden Folgerungen überein:

1. Die Unabhängigkeit der Bewegung von der Masse der Teilchen *M*, welche in unseren Gleichungen gar nicht auftritt. Es ist in der Tat eine überraschende Erscheinung, daß die verschiedensten Substanzen, Gasbläschen und Teilchen schwerer Metalle, Bewegungen derselben Größenordnung ausführen.

2. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit Abnahme der Dimensionen der Teilchen *M*. Gemäß der Theorie sollte sie der Quadratwurzel des Durchmessers umgekehrt proportional sein, während Exners Zahlen einer kleineren, Wieners einer höheren Potenz entsprechen. Offenbar kann man da schon aus dem Grunde keine bessere Übereinstimmung erwarten, da ja bei so kleinen Körpern die wirklichen Dimensionen mit denen ihrer mikroskopischen Bilder nicht identisch sind (worauf auch Exner hinweist).

3. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit Temperaturerhöhung. So befinden sich die von F. Exner für die Temperatur 71° und 20° bestimmten Zahlen im Verhältnis 1,6, während die obige Gleichung gibt: 1,8.

4. Die Kleinheit der Bewegung in zähen Flüssigkeiten (vgl. § 2). Eine eingehende Verifizierung der Theorie würde natürlich noch ausführlichere und genauere Messungen erfordern, aber soweit unsere gegenwärtigen Kenntnisse reichen, sind wir wohl berechtigt, das Brownsche Phänomen *als einen augenscheinlichen Beweis unserer molekular-kinetischen Hypothesen* anzusehen.

§ 19. Es bleiben noch gewisse Einzelheiten unserer Theorie zu überlegen. So haben wir im § 7 eine andere kinetische Interpretation dieser Erscheinung erwähnt, derzufolge die Teilchen *M* nur als Anzeichen von inneren, innerhalb von mikroskopisch kleinen Gebieten parallel gerichteten Flüssigkeitsbewegungen aufzufassen wären. Trotz der scheinbaren Ver-

schiedenheit stimmt diese Erklärung im Grunde mit der vorhergehenden überein, wenn sie in eine präzisere Form gebracht wird. Denn was soll man unter der Bewegung der Flüssigkeit innerhalb eines gewissen Elementes verstehen? Die Bewegungen der Moleküle innerhalb desselben gehen in allen möglichen Richtungen des Raumes (mit Geschwindigkeiten von der Größenordnung $5 \cdot 10^4$ cm) vor sich; aber es gibt einen bestimmt definierten Begriff: die Bewegung des Massenmittelpunktes des Elementes, und nach dieser kann man die Bewegung desselben beurteilen.[1]) Nun läßt sich leicht nachweisen, daß die zufälligen Bewegungen einer beliebigen Anzahl von Molekülen so vor sich gehen, daß die kinetische Energie ihres Schwerpunktes gleich ist der mittleren kinetischen Energie eines einzelnen Moleküls. Der Schwerpunkt jenes Flüssigkeitselementes wird sich also mit derselben Geschwindigkeit bewegen, als ob dasselbe ein selbständiges Molekül wäre, d. i. mit der in § 9 berechneten Geschwindigkeit. Daß man diese Bewegung nicht unmittelbar wahrnimmt, beruht wieder darauf, daß ihre Richtung sich fortwährend ändert, da dieselbe durch jeden Zusammenstoß mit fremden von außen kommenden Molekülen beeinflußt wird. Die gegenseitigen Zusammenstöße der inneren Moleküle sind dagegen natürlich ohne Einfluß. Somit erhält der Schwerpunkt gerade eine derartige Bewegung, wie oben auseinandergesetzt wurde. Diese Bewegung würde eine dauernde sein, falls die Moleküle jenes Elementes durch ein künstliches Mittel, z. B. eine Kapillarkraft zusammengehalten würden; wenn es sich aber um die Bewegung eines Elementes einer homogenen Flüssigkeit handelt, so muß man berücksichtigen, daß jene Moleküle infolge Diffusion sich in das umgebende Medium zerstreuen werden, wodurch jene Definition gegenstandslos wird. Es ist nicht leicht, eine strenge, in diesem allgemeinen Falle anwendbare Definition zu geben; für unseren Zweck reicht es jedoch hin, provisorisch zu bemerken, daß wir den Schwerpunkt nicht auf gewisse, ein für allemal gegebene Moleküle beziehen, sondern auf jene Moleküle, welche sich augenblicklich innerhalb einer gewissen kugelförmigen, vom Schwerpunkt aus beschriebenen Fläche befinden. Auf

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie 1. p. 133.

einen so definierten Punkt lassen sich alle oben gemachten Überlegungen übertragen. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise besteht darin, daß sie die Aufmerksamkeit auf die innerhalb der Flüssigkeit erfolgenden Bewegungen lenkt, dagegen ist die Erklärung der §§ 7—18 insofern vorzuziehen, als sie einfacher und den aktuellen Verhältnissen besser angepaßt ist. Der Einwand von Maltézos klärt sich dahin auf, daß der Parallelismus der Bewegung innerhalb kleiner Gebiete nur scheinbar ist, als eine Folge der statistischen Beobachtungsweise.

§ 20. Wenn man die kinetische Theorie des Brownschen Phänomens annimmt, braucht man sich natürlich um die Energiequelle nicht zu kümmern, da die durch innere Reibung zerstreute Energie eben aus dem inneren Wärmeinhalt der Flüssigkeit stammt. Gouy bemerkt aber, daß hier ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bestehen würde, falls man den mechanischen Effekt jener Bewegung der einzelnen Teilchen sammeln könnte. In der Tat ist dies eine der vielen Arten, wie man Arbeit aus Wärme gewinnen könnte, falls unsere experimentellen Hilfsmittel genügend fein wären, aber sie bietet insofern ein größeres Interesse, als sie nicht so vollkommen undurchführbar erscheint, als das Abfangen einzelner Moleküle durch einen Maxwellschen Dämon.

VI.

§ 21. Das Resultat des vorhergehenden Abschnittes kann dahin zusammengefaßt werden, daß Teilchen, welche in einem flüssigen oder gasförmigen Medium schweben, sich so verhalten, als ob sie *selbständige Gasmoleküle* von normaler kinetischer Energie, aber von verhältnismäßig ungemein kleiner freier Weglänge (nämlich gemäß (21) $\lambda = \frac{64}{27} MC/S$) wären. Aus dieser Analogie folgt auch, daß solche Teilchen, eben infolge der Brownschen Bewegung, durch das Medium hindurchdiffundieren müssen, und für den Diffusionskoeffizienten erhalten wir gemäß der Gleichung $D = c\lambda/3$ [1]) den Wert:

$$D = \frac{32}{243} \frac{m c^2}{\pi \mu R}, \tag{3}$$

was in unserem Falle 10^{-9} beträgt.

1) Vgl. M. v. Smoluchowski, Bull. Int. Acad. Crac. p. 211. 1906.

Tatsächlich hat schon S. Exner eine Diffusion von Mastixemulsion durch reines Wasser hindurch beobachtet, welche auch in dem Falle auftritt, wo diese Flüssigkeiten durch Filtrierpapier getrennt waren.

Man kann hier auch den Begriff des osmotischen Druckes einführen (welchen Einstein in seiner ersten Abhandlung als Ausgangspunkt benutzt) und daraus weiter auf die Existenz einer Dampfdruckerniedrigung schließen. Ein jedes hinreichend feine Pulver muß schon infolge der Kleinheit der Teilchen hygroskopisch sein; in Suspensionen müssen die Erscheinungen der Gefrierpunktserniedrigung etc. auftreten und dergl. Dies alles wird wegen der Kleinheit der Effekte geringe praktische Bedeutung haben, aber interessant ist die Tatsache, daß die Theorie in dieser Beziehung einen wesentlichen Unterschied zwischen Lösungen und Suspensionen nicht anerkennt.

§ 22. Im Zusammenhang mit dieser Erscheinung steht auch die Frage nach der Ursache der sogenannten Stabilität der Suspensionen. Auf Grund der Theorie kann man eine Stabilität in zweifachem Sinne des Wortes erwarten. Erstens müssen sich die Teilchen M im stationären Zustand unter Einfluß der Schwere infolge der Brownschen Bewegung ganz so verteilen, wie es die gewöhnliche atmosphärische Druckformel angibt, d. h. ihre Anzahl N in der Höhe z wird betragen (vgl. Einstein p. 376):

$$N = N_0 e^{-\alpha z},$$

wo

$$\alpha = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{(\varrho' - \varrho) g}{\mu r_0 \vartheta} = 1{,}68 \,.\, 10^{17} R^3 (\varrho' - \varrho)\,. \tag{3}$$

In der Tat finden wir bei verschiedenen Autoren, mehr oder minder deutlich formuliert, die Ansicht ausgesprochen, daß die Stabilität im Zusammenhang mit den Brownschen Bewegungen steht. Diese Formel beweist jedoch, daß eine dauernde Stabilität, welche man eine „wirkliche" nennen kann (falls die Teilchen nicht beim Anstoßen an der Wand haften bleiben), bei mikroskopisch sichtbaren Teilchen wegen der Größe des Koeffizienten α nur in Ausnahmefällen merklich sein könnte und erst bei viel kleineren Teilchen (z. B. bei Metallkolloiden $R = 10^{-6}$ cm) eine wichtigere Rolle spielen könnte.

Ebenso kann, wie ich an anderer Stelle nachgewiesen habe[1]), ein anderer Faktor, welcher wenigstens eine scheinbare Stabilität verursachen könnte, nämlich die an der Oberfläche der Teilchen ausgebreitete elektrische Doppelschicht (Thomson, Hardy), erst bei Teilchen unterhalb der Größenordnung 10^{-6} cm sich hervorragend bemerkbar machen.

Vermutlich genügt jedoch die Flüssigkeitszähigkeit, als Ursache einer gewissen „scheinbaren" Stabilität, um einen großen Teil der beobachteten Erscheinungen zu erklären. So folgt aus dem Stokesschen Gesetze (28) für Mastixteilchen ($\varrho' = 1{,}0067$) vom Durchmesser 10^{-4} cm eine Geschwindigkeit des Niedersinkens unter Einfluß der Schwere $u = 3{,}5 \,.\, 10^{-6}$, d. i. 3 mm pro Tag, was bei den gewöhnlichen Beobachtungsmethoden zweifellos durch die unvermeidlichen Konvektionsströme verdeckt würde.

Nach alledem genügt also die bloße Kleinheit der Teilchen, um zu erklären, warum man ein Niedersinken derselben nicht beobachtet[2]), aber eine weit schwierigere Frage ist die nach dem Mechanismus des unter gewissen Bedingungen eintretenden Zusammenballens der Teilchen, welches dann deren rasches Niedersinken veranlaßt, aber eine Erörterung dieser Frage würde den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten.

Lemberg, Juli 1906.

---

1) M. v. Smoluchowski, Bull. Intern. Acad. Crac. p. 182. 1903.

2) Es soll aber nicht behauptet werden, daß diese drei Arten Stabilität eine erschöpfende Erklärung des gesamten Beobachtungsmaterials geben.

(Eingegangen 7. September 1906.)